



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift  
⑯ ⑯ DE 199 33 189 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 23 C 22/83

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 199 33 189.8  
⑯ ⑯ Anmeldetag: 15. 7. 1999  
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 18. 1. 2001

⑯ ⑯ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ ⑯ Erfinder:  
Brouwer, Jan-Willem, 47877 Willich, DE; Bastian, Marco, Dr., 40229 Düsseldorf, DE; Quellhorst, Heike, Dr., 40217 Düsseldorf, DE; Kuhm, Peter, Dr., 40724 Hilden, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ ⑯ Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung oder Nachbehandlung von Metalloberflächen  
⑯ ⑯ Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung oder Nachbehandlung von blanken oder phosphatierten Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen, wobei man die Metalloberflächen mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die 0,05 bis 10g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger enthält, vorzugsweise ausgewählt aus m-Nitrobenzolsulfonaten, N-Methylmorpholin-N-oxid und Hydroxylamin.

## Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Korrosionsschutzbehandlung von Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen. Das Verfahren kann als eigenständige Korrosionsschutzbehandlung vor der Lackierung dienen und beispielsweise anstelle einer Eisenphosphatierung eingesetzt werden. Das Verfahren ist jedoch auch dazu geeignet, nicht schichtbildend oder schichtbildend phosphatierte Metalloberflächen nachzubehandeln. Insbesondere eignet es sich für eine korrosionsschützende Nachbehandlung von Bauteilen wie beispielsweise Automobilkarosserien, die aus vorphosphatiertem Material hergestellt wurden. Bei solchen Bauteilen ist die Phosphatschicht an Schnittkanten oder an Schleifstellen entfernt oder beschädigt. Solche Stellen weisen einen abgeschwächten Korrosionsschutz auf. Die erfindungsgemäße Nachbehandlung solcher Bauteile verstärkt zum einen die Korrosionsschutzwirkung der vorhandenen Phosphatschicht und bewirkt andererseits, daß Stellen mit entfernter oder geschädigter Phosphatschicht mit einer Korrosionsschutzschicht überzogen werden. Anschließend können die Bauteile lackiert werden.

Eine korrosionsschützende Behandlung oder Nachbehandlung blanker oder phosphatisierter Metalloberflächen mit Lösungen komplexer Fluoride ist im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise lehrt die EP-B-713 540 eine wäßrige Behandlungslösung für Metalloberflächen, die als essentielle Komponenten enthalten: a) Fluorometallatanionen der Elemente Titan, Zirkon, Hafnium, Silicium, Aluminium und Bor, b) Kationen ausgewählter Metalle, beispielsweise Kupfer, c) Phosphor enthaltende anorganische Oxoanionen und/oder Phosphonationen und d) wasserlösliches oder wasserdispersierbares Polymer.

Die WO 97/02369 offenbart wäßrige Lösungen für die Behandlung von Aluminiumoberflächen, die a) Phosphationen, b) Titanionen oder Titanverbindungen, c) Fluoridionen oder fluorhaltige Verbindungen und d) einen Beschleuniger enthalten. Dabei ist anzunehmen, daß sich aus den Komponenten b) und c) Fluorokomplexe des Titans bilden. Als Beschleuniger sind Oxidationsmittel genannt, ausgewählt aus Nitrit, Nitrat, Wolframat, Molybdat, Permanganat und wasserlöslichen Organoperoxyden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung oder Nachbehandlung von blanken oder phosphatierten Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen, wobei man die Metalloberflächen mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die

- a) 0,05 bis 10 g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie
- 30 b) einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus  
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,  
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,  
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,  
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,  
35 1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,  
0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide  
0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin  
1 bis 500 mg/l Nitritionen  
0,5 bis 5 g/l Chlorationen

40 enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann dennoch in einer Ausführungsform als Korrosionsschutzverfahren für eine blanke Metalloberfläche eingesetzt werden, die anschließend unmittelbar oder ggf. nach einer längeren Transport- und/oder Lagerdauer lackiert wird. Hierdurch wird eine Alternative für die konventionelle nicht schichtbildende Eisenphosphatierung zur Verfügung gestellt, die verfahrenstechnisch ähnlich einfach ist und die gegenüber der Eisenphosphatierung Vorteile hinsichtlich Korrosionsschutz bietet. Andererseits ist das Verfahren zur Nachbehandlung nicht schichtbildend und insbesondere schichtbildend phosphatisierter Metalloberflächen geeignet. Es stellt damit eine Alternative zu den noch weit verbreiteten Nachbehandlungsverfahren mit Chrom(VI)-haltigen Lösungen dar. Gegenüber der bekannten Nachbehandlung phosphatisierter Metalloberflächen mit Lösungen von Hexafluoritanaten oder Hexafluorozirkonaten führt die erfindungsgemäße Nachbehandlung zu einem verbesserten Korrosionsschutz. Insbesondere ist das Verfahren zur Nachbehandlung von Bauteilen wie beispielsweise Automobilkarosserien geeignet, die aus vorphosphatiertem Material hergestellt wurden. Hierbei werden Stellen, die keine oder eine geschädigte Phosphatschicht tragen, ausreichend korrosionssgeschützt, um anschließend lackiert werden zu können.

Eine Nachbehandlung einer Zinkphosphatschicht mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ermöglicht es, zur 55 Zinkphosphatierung Lösungen einzusetzen, die wenig oder kein Nickel enthalten. Derartige Phosphatiersysteme zeigen auf bestimmten Materialien im Vergleich zu nickelhaltigen Phosphatiersystemen Nachteile hinsichtlich Lackhaftung und Korrosionsschutz. Diese Nachteile werden durch eine Nachbehandlung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgeglichen. Daher ist es möglich, einnickelfreies oder nickelarmes Phosphatierverfahren in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Nachbehandlungsverfahren einzusetzen. Man kann hierdurch die Vorteile des nickelfreien Zinkphosphatierverfahrens hinsichtlich Abwasserbehandlung und Schlammentsorgung nutzen, ohne Nachteile eines nickelfreien Verfahrens in Kauf nehmen zu müssen.

Dabei werden vorzugsweise Lösungen eingesetzt, die komplexe Fluoride von Titan und/oder Zirkon enthalten. Wenn das Verfahren für eine Bandbehandlung als "No-Rinse-Verfahren" eingesetzt wird, sind Gehalte an komplexen Fluoriden im Bereich von 1000 bis 10 000 mg/l vorzuziehen. Bei einer länger dauernden Behandlung von Bauteilen, die anschließend gespült werden, sind Gehalte an komplexen Fluoriden im Bereich von 100 bis 1000, insbesondere 150 bis 500 mg/l bevorzugt.

Phosphatierungsbeschleuniger der Gruppe b) sind als Komponenten einer schichtbildenden Phosphatierung, insbesondere einer Zinkphosphatierung bekannt. Sie haben die Eigenschaft, die Ausbildung einer erwünschten feinkristallinen

geschlossenen Phosphatschicht zu unterstützen. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können als Komponente b) insbesondere eingesetzt werden: 50 bis 1000 mg/l m-Nitrobenzolsulfonationen, 1 bis 10 g/l organische N-Oxide, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid oder 0,5 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,8 bis 5 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form. Das heißt, daß Hydroxylamin als solches, als Salz, insbesondere als Sulfat oder Phosphat, oder in Form einer Hydroxylamin-abspaltenden Verbindung eingesetzt werden kann. Vorzugsweise wird Hydroxylamin als solches oder als Sulfat eingesetzt. Je nach pH-Wert der Behandlungslösung stellt sich das Säure-Base-Gleichgewicht zwischen freiem Hydroxylamin und Hydroxylaminionen ein.

Die durch die erfindungsgemäße Behandlung erzielte Korrosionsschutzwirkung kann noch gesteigert werden, wenn die Lösung 0,1 bis 50 mg/l, vorzugsweise 1 bis 10 mg/l Kupferionen enthält. Diese können beispielsweise in Form des Nitrats, Sulfats oder Acetats in die Lösung eingebracht werden.

Eine zusätzliche Verwendung von 0,2 bis 2 g/l Phosphationen kann weitere Vorteile bieten. Beispielsweise hat ein derartiger Zusatz den Effekt, daß beim Behandeln eisenhaltiger Oberflächen in Lösung gehende Eisen(III)-Ionen als Eisenphosphat ausgefällt werden und hierdurch die weitere Behandlung nicht stören.

Insbesondere bei der Behandlung eisen- oder aluminiumhaltiger Oberflächen kann eine zusätzliche Verwendung von 50 bis 2000 mg/l, vorzugsweise 100 bis 1000 mg/l Fluoridionen aufgrund ihrer komplexierenden Wirkung für die genannten Metalle Vorteile bieten.

Die Behandlungslösung kann weitere Metallionen enthalten, insbesondere solche, die als Komponenten von Zinkphosphatierungen oder von Nachspülösungen nach der Zinkphosphatierung bekannt sind. Bevorzugte Metallionen sind: Zn(II), Mn(II), Ce(III), Ca(II), Ni(II), Ag(I) und Pd(II). Ihre Konzentrationen betragen vorzugsweise jeweils 0,3 bis 3 g/l.

Vorzugsweise stellt man den pH-Wert der Behandlungslösung für das erfindungsgemäße Verfahren auf einen Bereich von 2 bis 5,5, insbesondere von 3,5 bis 5 ein. Erforderlichenfalls kann der pH-Wert durch Verwendung der freien Säuren der Komponenten a) auf den erwünschten Bereich abgesenkt, bei zu sauren Lösungen auf den erwünschten Bereich durch Zusatz von Alkalimetallhydroxid, Alkalimetallcarbonat oder von Ammoniak angehoben werden.

Man verwendet vorzugsweise eine Behandlungslösung, die eine Temperatur im Bereich von 30 bis 95°C, insbesondere im Bereich von 40 bis 85°C aufweist. Die Behandlungsdauer, also die Zeitspanne zwischen dem ersten Kontakt der Oberfläche mit der Behandlungslösung und dem Beginn des Eintrocknens oder Abspülens dieser Behandlungslösung hängt vom Anwendungsverfahren ab. Bei einer No-Rinse-Bandbehandlung, bei der die Behandlungslösung durch Aufwalzen, durch Besprühen oder Tauchen mit anschließendem Abquetschen mit der Bandoberfläche in Kontakt gebracht wird, liegt die Behandlungsdauer vorzugsweise im Bereich zwischen 2 und 10 Sekunden. Anschließend wird die Behandlungslösung ohne Abspülen in einem Trockenofen eingetrocknet. Für die Teilebehandlung bringt man die Behandlungslösung vorzugsweise für eine Zeitdauer zwischen 1 und 5 Minuten mit der Metalloberfläche in Kontakt. Hierzu kann man entweder die Metalloberfläche mit der Behandlungslösung besprühen oder die zu behandelnden Teile in die Behandlungslösung eintauchen. Anschließend wird in der Regel mit Wasser, vorzugsweise mit vollentsalztem Wasser nachgespült.

In einer speziellen Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschützenden Nachbehandlung von Bauteilen, die aus vorphosphatiertem Material ausgewählt aus Stahl, verzinktem Stahl oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen hergestellt wurden, wobei man die Bauteile mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die

- a) 0,05 bis 10 g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie
- b) einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,  
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,  
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,  
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,  
1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,  
0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide  
0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin  
1 bis 500 mg/l Nitritionen  
0,5 bis 5 g/l Chlorationen

enthält.

Für bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens gelten die vorstehenden Erläuterungen, wobei dieses Verfahren ein Beispiel für eine Teilebehandlung darstellt. Diese Ausführungsform trägt der Entwicklung Rechnung, daß beispielsweise zum Bau von Fahrzeugen und von Haushaltsgeräten immer mehr vorphosphatiertes Material eingesetzt wird. Dieses wird in Bandform an den Hersteller der Bauteile geliefert. Dieser schneidet das Band in Stücke, die umgeformt und zu den erwünschten Bauteilen zusammengefügt werden, beispielsweise durch Schweißen oder Bördeln. Während in der Automobilindustrie Karosserien aus vorphosphatiertem Material nochmals phosphatiert werden, werden Haushaltsgeräte aus vorphosphatiertem Material nach dem Zusammenbau allenfalls gereinigt, jedoch nicht mehr phosphatiert. Auch in der Automobilindustrie könnte man auf eine aufwendige Phosphatieranlage verzichten, wenn die aus vorphosphatiertem Material zusammengesetzten Karosserien vor der Lackierung allenfalls eine Reinigung sowie eine einstufige Nachbehandlung benötigen, um den erforderlichen Korrosionsschutz zu erzielen. Bisher war dies nicht möglich, da an Schnittkanten oder an Schleifstellen keine oder eine geschädigte Phosphatschicht vorhanden ist. An diesen Stellen ist die Korrosionsschutzwirkung zumindest dann unzureichend, wenn die Karosserie nicht aus verzinktem Stahl gefertigt ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat in dieser Ausführungsform den Vorteil, daß die Korrosionsschutzwirkung der vorhandenen Phosphatschicht verstärkt wird und daß an den Stellen, an denen die Phosphatschicht fehlt oder geschädigt ist, eine ausreichende Korrosionsschutzschicht erzeugt wird.

## Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde zur Korrosionsschutzbehandlung blanker, gereinigter Metallbleche eingesetzt, die nach dieser Behandlung lackiert und einem Korrosionstest unterzogen wurden. Als Substrate wurden kaltgewalzter Stahl (CRS) und elektrolytisch verzinkter Stahl (EG) verwendet.

5 Dabei wurde folgender Verfahrensgang eingesetzt:

- 10 1. Reinigung mit Ridoline® 1250 i, einem alkalischen, silical- und phosphatfreiem Reiniger (Ansatz: 2%. 60°C, 5 Minuten)
- 15 2. Spülen mit vollentsalztem Wasser
3. Korrosionsschutzbehandlung laut Tabelle 1. Der pH-Wert der Behandlungslösung wurde mit Natriumcarbonat auf 4,2 eingestellt.
4. Spülen mit vollentsalztem Wasser.
5. Trocknen: Abblasen mit Preßluft, Lagern im Trockenschränk bei 55°C
- 15 6. Lackieren mit dem bleifreien kathodischen Elektrotauchlack Cathogard CG 310 (BASF)

Die Bleche wurden einem Wechselklimatest nach VDA 621-415 über 10 Runden ausgesetzt. Als Ergebnis ist in Tabelle 1 die Lackunterwanderung am Ritz (halbe Ritzbreite) in mm eingetragen. Weiterhin wurde ein Steinschlagtest nach VDA 621-427 durchgeführt. Die Lackhaftung ist in Tabelle 1 als K-Wert wiedergegeben (1: bester Wert, 10: schlechtester Wert). Zum Vergleich wurden Bleche geprüft, die mit einer herkömmlichen Eisenphosphatierung (Duridine® 7760, Henkel KGaA) behandelt wurden.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1: Behandlungsparameter und Korrisionsergebnisse

Beisp. Nr	$H_2MF_6^{1)}$ M =, ppm	Cu (ppm)	Beschleuni- ger <sup>2)</sup> , ppm	Sub- strat	Zeit (Minuten)	Tempe- ratur °C	Lackunterwan- derung (U/2, mm)	K-Wert
Vergl. 1 <sup>3)</sup>				CRS			> 10	10
Vergl. 2	Zr, 100	0	ohne	CRS	4	55	4,8	9
Beispiel 1	Zr, 100	0	HAS, 2000	CRS	4	55	3,5	9
Beispiel 2	Zr, 100	0	HAS, 4000	CRS	4	55	2,9	9
Vergl. 3	Zr, 100	1	ohne	CRS	4	55	4,4	10
Beispiel 3	Zr, 100	1	HAS, 2000	CRS	4	55	3,6	8
Beispiel 4	Zr, 100	1	HAS, 4000	CRS	4	55	2,3	7
Vergl. 4	Zr, 100	5	ohne	CRS	4	55	3,7	9
Beispiel 5	Zr, 100	5	HAS, 2000	CRS	4	55	2,7	8
Beispiel 6	Zr, 100	5	HAS, 4000	CRS	4	55	2,4	7
Vergl. 5	Zr, 100	10	ohne	CRS	4	55	4	10
Beispiel 7	Zr, 100	10	HAS; 500	CRS	4	55	3,9	9
Beispiel 8	Zr, 100	10	HAS, 2000	CRS	4	55	2,9	8
Beispiel 9	Zr, 100	10	HAS, 4000	CRS	4	55	2,4	7
Vergl. 6 <sup>3)</sup>				EG			3,0	8

Vergl. 7	Zr, 100	0	ohne	EG	4	55	3,0	8
Beispiel 10	Zr, 100	0	HAS, 500	EG	4	55	2,6	7
Beispiel 11	Zr, 100	0	HAS, 2000	EG	4	55	2,5	7
Beispiel 12	Zr, 100	0	HAS, 4000	EG	4	55	2,4	8
Vergl. 8	Ti, 292	0	ohne	CRS	1,5	55	6,3	10
Vergl. 9	Ti, 292	5	ohne	CRS	1,5	55	5,7	10
Beispiel 13	Ti, 292	5	HAS, 500	CRS	1,5	55	5,0	10
Beispiel 14	Ti, 292	5	Ludigol, 400	CRS	1,5	55	3,2	9
Beispiel 15	Ti, 292	5	MOON, 1370	CRS	1,5	55	3,5	10
Beispiel 16	Ti, 292	5	HAS, 2000	CRS	1,5	55	5,0	10
Vergl. 10	Ti, 292	0	ohne	EG	1,5	55	3,4	7
Vergl. 11	Ti, 292	5	ohne	EG	1,5	55	3,1	7
Beispiel 17	Ti, 292	0	HAS, 2000	EG	1,5	55	2,9	7
Beispiel 18	Ti, 292	5	HAS, 2000	EG	1,5	55	2,6	7
Beispiel 19	Ti, 292	5	Ludigol, 400	EG	1,5	55	2,9	7

- 1) M = Ti oder Zr, Gehalt der Behandlungslösung an Ti oder Zr in ppm
- 2) HAS = Hydroxylammoniumsulfat, Ludigol = m-Nitrobenzolsulfonat, MOON = N-Methylmorpholin-N-oxid
- 3) Vergl. 1, Vergl. 6: Standardbehandlung mit einer Eisenphosphatierung (Duridine<sup>R</sup> 7760, Henkel KGaA)

Weitere Versuche bei einer Behandlungsdauer von 4 Minuten und Temperaturen der Behandlungslösung von 40°C, 55°C und 65°C zeigten, daß die Lackunterwanderung um so geringer wird, je höher die Temperatur der Behandlungslösung war. Beim K-Wert zeigte sich kein Einfluß.

Versuche bei einer Behandlungstemperatur von 55°C und Behandlungszeiten von 0,5, 2, 4 und 5 Minuten ergaben, daß die Lackunterwanderung mit steigender Behandlungsdauer abnimmt. Auch hierbei war kein Einfluß auf den K-Wert zu

erkennen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Bleche aus kaltgewalztem Stahl (CRS) in einem technisch üblichen Verfahrensgang gereinigt, aktiviert, mit einer nickelreien Zinkphosphatierlösung phosphatiert, nachpassiviert und wie vorstehend angegeben kathodisch Elektrotauchlackiert. Die Bleche wurden den gleichen Korrosionstests unterzogen wie vorstehend angegeben.

Die Phosphatierung erfolgte im Tauchen für eine Zeitdauer von 4 Minuten mit einer Phosphatierlösung einer Temperatur von 40°C und folgender Zusammensetzung:

Zn: 1,3 g/l

Mn: 0,8 g/l

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ : 13,8 g/l,

$\text{SiI}_6^{2-}$ : 0,7 g/l

Hydroxylamin: 1,1 g/l,

freie Säure 1,1 Punkte (titriert bis pH 3,6).

Gesamtsäure: 24,0 Punkte (titriert bis pH 8,2)

Die Nachspülung erfolgte mit Behandlungslösungen unterschiedlicher Temperatur durch Eintauchen für eine Zeitdauer von 4 Minuten. Weitere Versuche zeigten, daß bei einer Behandlungsdauer zwischen 1 und 3 Minuten sogar bessere Werte erzielt werden als bei 4 Minuten.

Die Nachbehandlung erfolgte mit Lösungen, die eine solche Menge an Hexafluorozirkonat enthielten, daß die Zr-Konzentration 100 ppm betrug. Beschleunigergehalte (Hydroxylamin) und Kupfergehalte sind in Tabelle 2 angegeben. Tabelle 2 enthält auch die Ergebnisse der Korrosionsprüfungen.

Tabelle 2

## Nachpassivierung nach Phosphatierung

Beispiel Nr.	Hydroxylammonium-sulfat (ppm)	Cu (ppm)	Temperatur ° C	Lackunterwan-	K-Wert
Vergl. 12	ohne	0	55	1,7	7
Beispiel 20	500	0	55	1,0	6
Beispiel 21	500	50	55	0,9	5
Beispiel 22	500	0	70	0,9	5
Beispiel 23	500	50	70	0,8	5

## Patentansprüche

1. Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung oder Nachbehandlung von blanken oder phosphatierten Oberflächen von Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen, wobei man die Metalloberflächen mit einer wässrigen Lösung in Kontakt bringt, die

a) 0,05 bis 10 g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie

b) einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,

0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,

0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,

1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,

0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide

0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin

1 bis 500 mg/l Nitritionen

0,5 bis 5 g/l Chlorationen

enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Komponente b) 0,05 bis 1 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Komponente b) 1 bis 10 g/l organische N-Oxide, vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Komponente b) 0,5 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,8 bis 5 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich 0,1 bis 50 mg/l, vorzugsweise 1 bis 10 mg/l Kupferionen enthält.

# DE 199 33 189 A 1

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich 0,2 bis 2 g/l Phosphationen enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich 50 bis 2000 mg/l, vorzugsweise 100 bis 1000 mg/l Fluoridionen enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich Metallkationen ausgewählt aus Zn(II), Mn(II), Ce(III), Ni(II), Ag(I) und Pd(II) enthält.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 5,5, vorzugsweise im Bereich von 3,5 bis 5 aufweist.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eine Temperatur im Bereich von 30 bis 95°C, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 85°C aufweist.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberfläche für eine Zeitdauer im Bereich von 2 bis 10 Sekunden für die Anwendung als No-Rinse-Bandbehandlung oder von 1 bis 5 Minuten für die Anwendung zur Teilebehandlung in Kontakt bringt.

12. Verfahren zur korrosionsschützenden Nachbehandlung von Bauteilen, die aus vorphosphatiertem Material ausgewählt aus Stahl, verzinktem Stahl oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder dessen Legierungen hergestellt wurden, wobei man die Bauteile mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die

a) 0,05 bis 10 g/l komplexe Fluoride von Bor, Silicium, Titan und/oder Zirkon sowie

b) einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,

0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,

0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,

0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,

1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,

0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide

0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin

1 bis 500 mg/l, Nitritionen

0,5 bis 5 g/l Chlorationen

enthält.

30

35

40

45

50

55

60

65